

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-261476

(43)Date of publication of application : 13.11.1987

(51)Int.Cl.	B41M 5/00
	B32B 7/02

(21)Application number : 61-103902 (71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 08.05.1986 (72)Inventor : HIKUMA MASAHIKO
MOROHOSHI NAOYA

(54) RECORDING MATERIAL AND RECORDING METHOD USING THE SAME**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a recorder image excellent in water resistance, abrasion resistance, light resistance, color properties, visual appearance or the like, by incorporating a UV absorber into an ink-transporting layer and/or an ink-supporting layer.

CONSTITUTION: A UV absorber (and a mildewproofing agent) can be incorporated into an ink-transporting layer (recording surface) by adding it to either one or both of particles and a binder used for forming the ink-transporting layer at the time of formation of the layer, or by allowing a solution thereof in an appropriate solvent to be absorbed into the ink-transporting layer by spraying or impregnation after formation of the layer. The UV absorber means a substance which absorbs rays of wavelengths (300W450nm) having a high energy level in the UV region and releases them as thermal energy. The UV absorber inhibits brawnish discoloration of recorded images under UV rays contained in the sunlight or illumination light. The UV absorber may be added in an amount of about 0.001W10% based on the weight of the material forming the ink-transporting layer. The UV absorber may be any of conventional ones, e.g., those based on a salicylate, benzophenone, benzotriazole, acrylonitrile, a hindered amine or a metal complex salt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-261476

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月13日

B 41 M 5/00

B 32 B 7/02

B 41 M 5/00

1 0 3

B-6906-2H

6804-4F

Z-6906-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 被記録材およびそれを用いた記録方法

⑯ 特 願 昭61-103902

⑰ 出 願 昭61(1986)5月8日

⑱ 発 明 者 日 限 昌 彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑲ 発 明 者 諸 星 直 哉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 勝廣

明 細 書

1. 発明の名称

被記録材およびそれを用いた記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) インク輸送層とインク保持層とを有し、且つインク輸送層および/またはインク保持層が紫外線吸収剤を含有することを特徴とする被記録材。

(2) インク輸送層とインク保持層とが基材上に積層されている特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(3) 紫外線吸収剤が、インク輸送層および/またはインク保持層中にそれら層の重量の0.001～10%の量で存在する特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(4) インク輸送層および/またはインク保持層が更に防カビ剤を含有する特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(5) 基材が透光性である特許請求の範囲第(2)

項に記載の被記録材。

(6) インク輸送層が多孔質である特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(7) インク輸送層が、記録剤に対し非染着性の粒子と結着剤とを主体として構成される特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(8) インク保持層が多孔質である特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(9) インク保持層が水溶性乃至親水性ポリマーを主体として構成される特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(10) インク輸送層が光拡散性であり、インク保持層がインク輸送層よりも光透過性である特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(11) インク保持層がインク輸送層よりインク吸収力が強い特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(12) インク輸送層が連通孔を有する特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(13) インク輸送層が亀裂を内在する特許請求の

範囲第(1)項に記載の被記録材。

(14) インク輸送層とインク保持層とを有する被記録材の記録面に、インクを以て記録を行う記録方法であって、被記録材のインク輸送層および/またはインク保持層が紫外線吸収剤を含有していることを特徴とする記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、フェルトペン、万年筆、ペンプロッター、インクジェット記録装置等、インクを用いた記録方法に好適な被記録材、とりわけインクの吸収性と記録画像の色彩性、耐候性、保存性等に優れた被記録材およびこのような高画質記録画像を得るための記録方法に関する。

(従来の技術)

従来、インクを用いた記録方法、例えば、万年筆、フェルトペン、ボールペン等による筆記、ペンプロッター、インクジェット記録装置等による記録に用いられる被記録材としては、上質紙、ボンド紙、筆記用紙等の一般紙あるいはアート紙、

このように、多孔質インク吸収層を設けることにより、ある程度、インク吸収性を高めることは可能であるが、吸収層が多孔質であるがため、被記録材が光拡散性を有し、鮮明で光学濃度の高い記録画像および光沢のある記録画像が得られない。

また、インクの記録面から記録画像を観察するため、記録剤をできるだけ吸収層表面に残留せしめる構成をとっており、画像の耐水性や耐摩擦性等の耐久性や保存性に劣ると云う欠点がある。

このような問題を解決する方法としては、例えば特開昭58-136480号公報に開示の記録用媒体が知られている。この記録用媒体は、支持体上に少なくとも一層の白色度の高いインク受理層を設けたものであり、形成された画像は支持体側から観察するものである。この方式では観察面における耐水性等の各種性能は十分に解決されているが、インク受理層の白度を高めるために多量の顔料を使用しており、その結果白度は高いものの、付着されたインクが顔料により吸着され、

キャストコート紙等のコート紙が挙げられる。

しかし、近年、インクジェット記録装置やペンプロッター等の記録機器の発達に伴い、前述した従来の被記録材では十分な記録特性が得られていない。

すなわち、上記の如き近年の記録方法では、従来とは比較にならない程の高速記録と多色記録が行われるため、従来の被記録材では、インクの吸収性、同一箇所に複数のインクが付着した際の発色性、色彩性等が満足すべきレベルまで到達していない。

これらの問題点を解決するために、インクジェット用紙に代表されるような多孔質のインク吸収層を基材表面に有するコート紙が考案されている。例えば、特開昭60-214989号公報には、多孔質インク吸収性樹脂層を基材上に設けてなるシートが記載されている。

このインク吸収層は、多孔質であり、内部に細孔や亀裂を含んでいるため、インク吸収速度が向上するというものである。

インク受理層と支持体との界面に達するインクの量が少なくなるため、観察面における画像濃度を十分に高くすることができず、また色彩性や解像度等も劣るといふ欠点がある。

更に、顔料を主成分とするインク受容層が、直接支持体に隣接しているために、インクおよび記録剤は、インク受容層の細孔内に保持されるにとどまり、記録後の記録媒体に水滴が付着したり、水中に浸漬することによりインクおよび記録剤が溶出し、極めて耐水性に劣るといふ欠点がある。

また、最近では、インクジェット記録装置、ペンプロッター等を用いた記録の高速化、高品位化が進むにつれて、被記録材に対しても飛躍的な記録性能を有するものが要求されている。

すなわち、インクの吸収性、記録剤の発色性、記録画像の耐候性、解像度、色彩性、記録画像濃度、保存性あるいは光沢等の記録性能のすべてにおいて、従来よりも格段に優れた被記録材が必要になってきた。

本発明者は、上記の如き被記録材を提供すべく研究の結果、インク輸送層とインク保持層を有し、記録面と画像観察面が表裏の関係にある特定の構成の被記録材を以前に提案した。

しかしながら、これら先行発明の被記録材においては、形成されたインク輸送層のインク吸収性、強度、インク保持層との関係、形成される画像品質との関係等の種々の要求性能の相関が明らかでなく、ある種の性能の向上を図ると他の性能が低下する等の問題が生じた。例えば、インク吸収性を向上させるべくインク輸送層の膜厚を厚くすると、画像濃度が低下したり、薄すぎると解像度が低下したり、添加する樹脂粒子が多すぎるとインク輸送層に亀裂が生じたり、粉落ちが激しかったりし、また樹脂粒子が少なすぎるとインク吸収性が不十分になったり、色彩性や解像性が不十分である等の種々の問題が生じた。

従って、前記の如き被記録材については、記録時には優れたインク吸収性、耐水性、耐ブロッキング性等を示し、記録後には、優れた色彩性、高

とを特徴とする被記録材である。

更に第2の本発明は、インク輸送層とインク保持層とを有する被記録材の記録面に、インクを以って記録を行う記録方法であって、被記録材のインク輸送層および／またはインク保持層が紫外線吸収剤を含有していることを特徴とする記録方法である。

(作 用)

本発明の被記録材は、記録面と観察面が同一である従来の被記録材とは異なり、記録面と観察面とが表裏関係にあり、且つそのインク輸送層および／またはインク保持層が紫外線吸収剤を含有していることを主たる特徴としている。

すなわち、本発明の被記録材は、基本的に記録側であるインク輸送層にインクを以って記録を行い、その観察側であるインク保持層側から記録画像を観察するものである。

本発明を第1に特徴づけるインク輸送層は通液性を有し、その表面に付着したインクを速やかに吸収、透過せしめる機能を有し、一方、インク保

持層は、前記インク輸送層から移行してきたインクもしくは記録剤を吸収、保持する機能を有するものである。

(発明の解決しようとする問題点)

しかし、これらすべての記録特性を同時に満足する被記録材は未だ得られていないのが現状である。

そこで、本発明の目的は、表面に適度の光沢を有し、光学濃度、耐水性（耐光性）、保存性等に優れた記録画像が得られる被記録材を提供することにある。

更に本発明の目的は、耐水性、耐摩耗性、耐水性、色彩性、視感等に優れた記録画像の得られる被記録材を提供することにある。

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、第一の本発明は、インク輸送層とインク保持層とを有し、且つインク輸送層および／またはインク保持層が紫外線吸収剤を含有するこ

とを特徴とする被記録材である。

この際、インク輸送層は、インク中の液媒体に対して親和性が高くなければならないと同時に、記録剤（染料、顔料等の着色剤および発色性を有する材料）に対しては、逆に親和性が低くなければならない。

従って、インク輸送層は、インク媒体に対しては、濡れ、浸透、拡散等の特性を持ち、記録剤に対しては、吸着、浸透、反応等の特性を持たない材料を選択して構成されなければならない。

本発明を第2に特徴づけるインク保持層は、インク輸送層に一時的に吸収されたインクを安定的に吸収、捕捉するため、インクに対する吸収力がインク輸送層よりも強くなければならない。

従って、インク保持層は、インク媒体に対すると同様に、記録剤に対しても高い親和性を有していなければならない。

本発明を第3に特徴づける点は、上記の如き構

成の被記録材のインク輸送層および／またはインク保持層に紫外線吸収剤を包含せしめた点である。

すなわち、上記の如き基本的構成を有する本発明の被記録材は、画像を形成せしめた後は、主としてインク保持層側または透明性基材側が観察面となるものであり、この面には一般に耐久性のある透明フィルムまたはシートが配置されるため、特段の問題は生じないものであるが、このような被記録材であっても、長期保存中において画像の鮮明性が失われるものであった。本発明者の詳細な研究によれば、このような画像の劣化は、主として多孔質であるインク輸送層側からの影響によることを知見し、このインク輸送層および／またはインク保持層中に紫外線吸収剤を包含させることにより、上記の如き画像の劣化が十分に抑制し得ることを知見したものである。

更に本発明によれば、上記の如き画像の劣化は、インク輸送層側およびインク保持層側（基材側）から入射される光のみならず、インク輸送層

としての機能を兼備するものである場合には、基材は必ずしも必要ではない。

本発明に用いる基材としては、従来公知のものがいずれも使用でき、具体的には、ポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリメタクリレート樹脂、セロハン、セルロイド、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂等のプラスチックフィルム、板あるいはガラス板等が挙げられる。これらの基材の厚みはいずれでもよいが、一般的には、1 μm 乃至 5,000 μm 程度である。

尚、前述したとおり、本発明は、記録画像を記録側とは反対の側から観察するものであるために、基材は透光性を有することが必要である。

また、使用する基材は、最終的に透光性を有していれば、基材に対しいかなる加工を施してもよく、例えば、基材に所望の模様や適度のグロスや網目模様を施すことが可能である。更に、基材と

およびインク保持層が親水性を有することから常にある程度の水分を含有しており、そのために長期保存中にはカビが発生することもあり、カビの発生によっても画質が低下することを見出した。

従って本発明の更に好ましい態様は、インク輸送層および／またはインク保持層が紫外線吸収剤に加えて防カビ剤をも含有するものであり、これによって画像の長期安定性、すなわち、画像の耐水性や劣化等が十分に抑制し得るものである。

以下、好ましい実施態様に基づき、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の被記録材は、支持体としての基材と、該基材上に形成された実質的にインクあるいは記録剤を吸収、捕捉するインク保持層と、インク保持層上に形成され、インクを直接受容し、通液性を有し、実質的に記録剤が残留しないインク輸送層より構成される。

但し、インク輸送層またはインク保持層が基材

として耐水性や耐摩耗性等を有するものを選択することによって、被記録材の画像観察面に耐水性や耐摩耗性等も付与することもできる。

本発明の被記録材を構成するインク輸送層は、少なくとも通液性を有することを含有することが必要である。本発明で言う通液性とは、インクを速やかに通過させ、インク輸送層内にインク中の記録剤を実質的に残留せしめない性質を言う。インク輸送層の通液性を向上させるための好ましい態様は、インク輸送層内部に亀裂や通過孔を有する多孔質構造を有するものである。

また、前述したように、本発明では、記録面の反対側から反射記録画像を観察するために、インク輸送層が光拡散性を有することが好ましい。

上記の特性を満足するためのインク輸送層は、好ましくは主として記録剤に対して非染色性の粒子と結着剤とから構成される。

このような粒子としては、インク中の記録剤すなわち、染料等を実質的に吸着しない粒子であればいずれの粒子でもよく、本発明において特に好

適な粒子は、インク中の染料は一般に水溶性であることからして疎水性の高い熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の有機粒子、例えば、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリレート、エラストマー、エチレン-酢酸ビニル重合体、スチレン-アクリル共重合体、ポリエステル、ポリアクリル、ポリビニルエーテル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂、ポリアセタール、ポリアミドイミド、アイオノマー、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ユリア樹脂、フェノール樹脂、グアナミン、SBR等の樹脂粉体、それらのエマルジョンやサスペンションのうち少なくとも1種が所望により使用される。

また、インク輸送層の白色度を高めるために、インク輸送層のインク透過性を妨げない程度に白色の無機顔料、例えば、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナ、合成シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイソウ土、水酸化アルミニウム、クレー、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜

トリルゴム等の樹脂のうち1種以上が所望により使用できる。

更に、インク輸送層としての前記機能を向上させるために、必要に応じて、各種の添加剤、例えば、界面活性剤、浸透剤、蛍光染料、着色剤等をインク輸送層に添加してもよい。

前記粒子と結着剤との混合比(重量比)は、粒子/結着剤=1/3乃至50/1の範囲が好ましく、より好適には、3/1乃至20/1の範囲である。この混合比において結着剤が多すぎるときは、インク輸送層の亀裂や連通孔が少なくなり、インクの吸収効果が減少してしまう。また、混合比において粒子が多すぎると、粒子同士またはインク保持層と粒子との接着が十分でなくなり、インク輸送層を形成し得なくなる。

インク輸送層の厚さは、インク調量にも依存するが、好ましくは1乃至200 μ mであり、より好適には3乃至80 μ mである。

以上の如きインク輸送層(記録面)に紫外線吸収剤(および防カビ剤)を包含させる方法には、

鉛、硫化亜鉛、サチンホワイト、酸化ケイ素、リトポン等を添加してもよい。

また、使用する結着剤は、上記粒子同士および/またはインク保持層と結着させる機能を有するものであり、粒子と同様に記録剤に対して非染着性であることが好ましい。

結着剤として好ましい材料は、前記の機能を有するものであれば、従来公知の材料がいずれも使用でき、例えば、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、スチレン-アクリル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル-酢酸ビニル共重合体、デンプン、ポリビニルブチラール、ゼラチン、カゼイン、アイオノマー、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、ケトン樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、スチレン-ブタジエンゴム、ユリア樹脂、フェノール樹脂、 α -オレフィン樹脂、クロロブレン、ニ

後述の如き紫外線吸収剤(および防カビ剤)をインク輸送層の形成時に、インク輸送層を形成する粒子あるいは結着剤または両方に添加する方法、更にはインク輸送層の形成後に紫外線吸収剤(および防カビ剤)を適当な媒体により溶液としてスプレーや含浸により吸収させる方法によって容易に行うことができる。

本発明において使用する紫外線吸収剤とは、エネルギーレベルの高い紫外領域の波長の光(300~450nm)を吸収し、これを熱エネルギーとして放出する物質を云い、日光中や照明光中の紫外線による記録画像の変色を抑制する作用を有するものである。

本発明においては、このような紫外線吸収剤をインク輸送層中に添加する場合には、インク輸送層を形成する材料の重量の約0.001~10%の範囲で使用するのが好ましい。紫外線吸収剤の使用量が上記範囲未満であると、画像の耐候性の向上効果が十分でなく、また、上記範囲を越える使用量では、過剰に添加した効果が得られないだけでな

く、インク受容層の成膜性やインク受容性等に悪影響を及ぼすので好ましくない。

本発明において使用する紫外線吸収剤としては、例えば、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、アクリロニトリル系、ヒンダードアミン系、金属錯塩系等の従来公知のものはいずれも使用でき、好ましいものとしては、

フェニルサリシレート、

P-ヒープチルフェニルサリシレート

P-オクチルサリシレート

2-ヒドロキシベンゾフェノン、

2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン・トリヒドレート、

2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、

ニル) ベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヒープチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヒープチル-5'-プロピオン酸オクチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒープチルフェニル)ベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジヒープチルフェニル)ベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジヒープチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジヒープチルフェニル)ベンゾトリアゾール

2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、

2-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、

2-ヒドロキシ-3, 6-ジクロル-4-アルキルオキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、

2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、

2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、

2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、

ソジウム 2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、

4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、

5-クロル-2-ヒドロキシベンゾフェノン、

2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェ

エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、

ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、

[2, 2'-チオビス(4-ヒープチルフェノラート)]-ニッケルジチオカーバメート、

ニッケルコンプレックス-3, 5-ジヒープチル-4-ヒドロキシベンジル-リン酸モノエチレート、

ニッケル-ジブチルジチオカーバメート、

レゾルシノールモノベンゾエート、

ヘキサメチルホスホリルトリアミド、

2, 4, 5-トリヒドロキシブチルフェノン、

ジ-p-オクチルフェニルテレフタレート、

ジ-p-ロノニルフェニルイソフタレート、

ヒンダードアミン、

および他のモノマーと共重合することによりポリマー中に導入されるものとして、

2-オキシ-4-(2-オキシ-3-メタクリルオキシ)プロポキシベンゾフェノン、

ジフェニルメチレンシアン酢酸エチル、

等が挙げられる。

また、本発明において好ましく使用する防カビ剤としては、従来公知の防カビ剤はいずれも使用できるものであり、このような防カビ剤をインク輸送層中に添加する場合には、このような防カビ剤がインク輸送層の重量の0.001～10%を占める割合が好適である。使用量が0.001%重量%未満では防カビ剤の効果が不十分であり、また10重量%を超える量を使用しても、使用量に応じて防カビ性が向上するものでもないので好ましくない。

また、防カビ剤の種類によっては、菌類に対する防カビ性が異なるため、2種類以上を上記範囲を越えない程度に使用することも有効である。

このような防カビ剤として好ましいものとして、例えば、安息香酸、ソルビン酸およびその塩、パラオキシ安息香酸エステル、デヒドロ酢酸、プロピオン酸、それらの塩類およびジフェニル、*o*-フェニルフェノール、*o*-8-キノリ

レート、PCP、PCP-Na、PCMX (p-クロロ-m-キシレノール)、デヒドロエチルアミンペンタクロロフェノール、4-クロロ-2-フェニルフェノール、N-(トリクロロメチルチオ)フタラミド、N,N-ジメチル-N'-フェニル(N'-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、N-トリクロロメチルチオ-4-シクロヘキセン-1,2-ジカーボキシミド、2,4,5,6-テトラクロロ-イソフタロニトリル、ビス(トリ-*o*-ブチルスズ)オキシド、トリブチルスズラウレート、10,10'-オキシビスフェノキシアルシン、チアベンダゾール等が挙げられる。

次に、インクまたは記録剤を実質的に捕捉する非多孔質のインク保持層は、インク輸送層を通過してきたインク中の記録剤を吸収、捕捉し、実質的に恒久保持するものである。

インク保持層は、インク輸送層よりもインクの吸収力が強いことが必要である。これは、インク保持層の吸収力が、インク輸送層の吸収力よりも

弱い場合、インク輸送層表面に付与されたインクが、インク輸送層内を通過し、そのインクの先端がインク保持層に到達した際に、インク輸送層中にインクが滞留することにより、インク輸送層とインク保持層の界面でインクがインク輸送層内を必要以上に横方向に浸透、拡散していくことになる。その結果、記録画像の解像力が低下し、高品質の記録画像を形成しえなくなるからである。

また、前述のように、記録画像を記録面と反対側から観察するため、インク保持層は光透過性であることが好ましい。

上記の要求を満足するインク保持層は、記録剤を吸着する光透過性樹脂および/またはインクに対して溶解性、膨潤性を有する光透過性樹脂により構成されることが好ましい。

例えば、記録剤としては酸性染料または直接染料を含有する水性インクを用いた場合、インク保持層は、上記染料に対して吸着性を有する樹脂、例えば、水系インクに対して膨潤性を有する水溶性乃至親水性ポリマーにより構成されるのが好ま

しい。尚、インク保持層を構成する材料は、インクを吸収、捕捉する機能を有し、非多孔質層を形成し、透光性を有するものであれば特に限定されるものではない。

インク保持層の厚さは、インクを吸収、捕捉するのに十分であればよく、インク滴量によっても異なるが、好ましくは1乃至50μmであり、より好適には3乃至20μmである。

尚、インク保持層を構成する材料は、水性インクを吸収し、インク中の記録剤を保持できる材料であればいずれの材料でもよいが、インクが主として水性インクであるところから水溶性乃至親水性ポリマーから形成するのが好ましい。このような水溶性乃至親水性のポリマーとしては、例えば、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、カチオンでんぷん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然樹脂、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリフェニルアセトアセター

ル、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン、四級化ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジリウムハライド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、イオン変性ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリアクリル酸ソーダ等の合成樹脂、好ましくはこれらのポリマーを架橋処理して水不溶性にした親水性ポリマー、2種以上のポリマーからなる親水性且つ水不溶性のポリマーコンプレックス、親水性セグメントを有する親水性且つ水不溶性のポリマー等が挙げられる。

以上の加き材料からなるインク保持層に前記の加き紫外線吸収剤（および防カビ剤）を包含させる場合のこれら薬剤の添加量および添加方法は、いずれもインク輸送層における場合と同様でよい。また、紫外線吸収剤（および防カビ剤）は、インク輸送層またはインク保持層あるいは両者に包含させ得るものである。

基材上にインク保持層とインク輸送層を形成する方法としては、上記で好適に挙げた材料を適当

いた記録器具および記録装置が挙げられる。

画像記録の高速性の観点から、インクジェット記録装置やペンプロッターが好適である。

本発明の記録方法に用いるインクは、従来公知の水系および／または油系のインクを用いることができるが、インク輸送層に速やかに浸透し、インク保持層で速やかに吸収、捕捉させるためには、インクの粘度が500 cps 以下であることが必要である。好ましくは、粘度が100 cps 以下、好適には50 cps 以下である。

また、火気に対する安全性や環境に対する耐汚染性等を考慮すれば、水系のインクが好ましい。

インクに含有せしめる記録剤としては、従来公知の染料、顔料等の着色剤および／または発色性を有する材料を用いることができる。例えば、インクジェット記録に用いられる記録剤としては、直接染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素等に代表される水溶性染料が好ましい。

本発明の記録方法において、記録面と観察面が

な溶剤に溶解または分散させて塗工液を調製し、該塗工液を、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、スプレーコーティング法、エアナイフコーティング法等の公知の方法により基材上に塗工し、その後速やかに乾燥させる方法が好ましく、前記の材料をホットメルトコーティング法あるいは前記の材料から一旦、単独のシートを形成しておき、該シートを基材にラミネートする加きの方法でもよい。

但し、基材上にインク保持層を設ける際には、例えばアンカーコート層を形成する等の方法で基材とインク保持層との密着を強固にし、空間をなくするのが好ましい。

基材とインク保持層との間に空間が存在すると、記録画像の表面が乱反射し、実質的に画像光学濃度を下げることになるので好ましくない。

本発明の被記録材を用いて画像を記録する手段としては、万年筆、ボールペン、フェルトペン、ペンプロッター、インクミスト、インクジェット、各種の印刷等、記録剤を含有するインクを用

表裏関係にあるため、文字を印字する場合には、従来とは異なり、鏡文字を印字できるような装置を用いる必要がある。しかしながら、本発明の被記録材は記録後加熱によって、インク輸送層を透明化することもでき、このような場合には、記録面も同時に観察面とすることができる。従って、このような場合には、文字等を通常の状態記録してもよい。

(実施例)

以下、実施例に基づき、本発明を具体的に説明する。尚、文中%または部とあるのは特に断りの無い限り重量基準である。

実施例 1

透光性基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ100 μm、Q-77、東レ製）を使用し、この基材上に下記組成物Aを乾燥膜厚が8 μmになるようにバーコーター法により塗工し、120℃、5分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物 A

ポリビニルピロリドン (PVPK-90、GAF 製、

特開昭 62-261476 (9)

10% DMF 溶液) 88 部
ノボラック型フェノール樹脂 (レジトップ PSK-2320、群栄化学製、10% DMF 溶液) 1.2 部
紫外線吸収剤 (UVINUL 400、BASF ジャパン製) 0.2 部

更に、その上に下記組成物 B を乾燥膜厚が 20 μ m となるようにバーコーター法により塗工し 90 $^{\circ}$ C、7 分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物 B

低密度ポリエチレン樹脂 (ケミパール M-200 三井石油化学工業製、固形分 40%) 100 部
ポリウレタン樹脂 (アイゼラックス 4040、保土谷化学製、固形分 40%) 9 部
紫外線吸収剤 (UVINUL MS-40、BASF ジャパン製) 0.5 部
ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル (エマルゲン 810、花王製) 0.2 部

このようにして本発明の白色の不透明な被記録材を得た。

実施例 2

製、固形分 51%) 20 部
防カビ剤 (デヒドロ酢酸マトリウム、日本合成化学製) 0.5 部
ソジウムジオクチルスルフォサキシネート (ベレックス OT-P、花王製、固形分 70%) 0.15 部
水 40 部

このようにして得られた本発明の被記録材は白色の不透明なものであった。

実施例 3

透光性基材として実施例 1 で使用したポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、この基材上に下記組成物 E を乾燥膜厚が 10 μ m になるようにバーコーター法により塗工し、100 $^{\circ}$ C、12 分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物 E

樹型ポリマー (25% メチルセロソルブ溶液) 60 部
メチルビニルエーテル/無水マレイン酸モノエチルエステル (Gantrez ES-425、GAF 製、

透光性基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム (厚さ 100 μ m、Q-800、東レ製) を用い、この基材の表面に下記組成物 C を乾燥膜厚が 5 μ m になるようにバーコーター法により塗工し、140 $^{\circ}$ C、4 分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物 C

カイオン変性 PVA (PVA-C-318-2A、クラレ製 10% 水溶液) 50 部
イソシアネート基を有する水溶性ポリエステル系ポリウレタン樹脂 (エラストロン E-37、第一工業製薬製) 2.5 部
紫外線吸収剤 (UVINUL M-40、BASF ジャパン製) 0.1 部

更にその上に下記組成物 D を乾燥膜厚が 20 μ m となるようにバーコーター法により塗工し 133 $^{\circ}$ C、4 分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物 D

ポリメタアクリレート樹脂 (マイクロスフェア M 松本油脂製薬製、平均粒径 10 μ m) 100 部
酢酸ビニル樹脂 (ポリゾール 2N-S、昭和高分子

10% 水/エタノール溶液) 40 部
紫外線吸収剤 (UVINUL M-35、BASF ジャパン製) 0.2 部
尚、上記樹型ポリマーは、主鎖 (2-ヒドロキシエチルメタアクリレート 64 部とジメチルアクリルアミド 16 部とのコポリマー) 80 部に対し、20 部のメチルメタクリレートマクロマーをグラフト重合したものである。

更にその上に下記組成物 F を乾燥膜厚が 20 μ m となるようにバーコーター法により塗工し 70 $^{\circ}$ C、10 分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物 F

ポリスチレン樹脂 (ファインパール、住友化学工業製) 100 部
アイオノマー樹脂 (ケミパール SA-100、三井石油化学工業製、固形分 35%) 30 部
紫外線吸収剤 (UVINUL DS-49、BASF ジャパン製) 0.2 部
防カビ剤 (プロピオン酸カルシウム、上野製薬製) 0.3 部

ポリオキシエチレン（エマルゲン A-500、花王製） 0.2部

このようにして得られた本発明の白色の不透明な被記録材を得た。

実施例4～6

実施例1における紫外線吸収剤に代えて下記の紫外線吸収剤を使用し他は実施例1と同様にし、白色不透明な本発明の被記録材を得た。

実施例4

紫外線吸収剤（バイオソープ-580、共同薬品製） 0.3部

実施例5

紫外線吸収剤（スミソープ-130、住友化学工業製） 0.3部

実施例6

紫外線吸収剤（UVINUL N-539、BASFジャパン製） 0.5部

比較例1～3

実施例1～3において紫外線吸収剤（および防かび剤）を使用しないことを除いて比較用の被記

録材を得た。

実施例7および比較例4

上記実施例および比較例の各々の被記録材に対して下記4種のインクを用いて、発熱抵抗体でバブル（泡）を発生させ、その圧力でインクを吐出させるオンデマンド型インクジェット記録ヘッドを有する記録装置を使用して各々インクジェット記録を実施した。使用した4種のインクの組成を下記に示す。このようにして得られた記録物に対して本発明の目的に充分適合したものであるかどうかを以下の方法に従って試験し、評価した。評価結果は後記第1表に示す。

黄インク（組成）

C.I.アッシュイエロー23	2部
ジエチレングリコール	15部
水	85部

赤インク（組成）

C.I.アッシュレッド92	2部
ジエチレングリコール	15部
水	85部

青インク（組成）

C.I.ダイレクトブルー86	2部
ジエチレングリコール	15部
水	85部

黒インク（組成）

C.I.ダイレクトブラック19	2部
ジエチレングリコール	15部
水	85部

(1) インク吸収性は、インクジェット記録後、記録物を室温下で放置し、記録部に指で触れてもインクが指に付着せずに充分間乾燥定着するまでの時間を測定した。

(2) 画像光学濃度(O.D.)はマクベス濃度計TR524を用いて黒インク記録部につき画像観察面側(A)と記録面(B)から測定した。

(3) 色彩鮮明性は、記録画像を観察面から目視にて観察して評価した。最も優れたものを◎とし、以下○、△、×の4段階の評価を行った。

(4) 画像の耐光性は、キセノンアークフェードメータ（アトラスC、35W、内側フィルター：

石英、外側フィルター：ハウケイ酸）により、50℃、65%RHの条件下で50時間放置し、赤インクベタ部分の濃度をテスト前の濃度で除したものの百分率を耐光性を表わす値とした。すなわち、数値が大きい程耐光性を良いことを示す。

(5) 画像の耐汚染性は、記録物を30℃、70%RHの条件下で15日間放置し、カビ等の発生あるいは記録物自身の劣化等により、記録物が汚染し、画像観察に支障を来たすものを×、汚染の無いものを○とした。

以上の結果から総合評価を行った。その結果を第1表に示す。

尚、総合評価においては、インクの吸収が速やかであり、インクジェット記録適性に優れ、且つ画像観察面の光沢性および画像の鮮明性、耐光性、耐汚染性の良好なものを○、インクジェット適性、画像観察面の光沢、耐光性、耐汚染性のうち、1つでも不十分なものがあるものを×とした。

(効 果)

以上のように構成される本発明の被記録材は、一般の紙のように、インクを以って記録した面から記録画像を観察することが不可能ではないが、記録面とは反対側の面、すなわちインク保持層または基材側から記録画像を観察することにより、従来では得られなかった優れた効果を有している。

すなわち、インク保持層が透光性を有することにより、画像観察面での拡散反射が少なくなり、紙等の多孔質シートにインクを以って記録した場合には実現できなかった高い画像光学濃度が得られる。

また、記録面となるインク輸送層が通液性を有し、且つ亀裂や連通孔を内在することにより、インクの吸収性および記録画像の解像度が向上し、鮮明な画像を提供することができる。

更に、基材として透光性基材を用いた場合には、基材が光透過性を有することに基づく前記の効果に加えて、記録画像に光沢、耐水性、耐候

性、耐摩耗性が付与される。

本発明の被記録材は、記録画像表面に透光性フィルムをラミネートする従来の方法に比して、記録画像の光学濃度、記録画像作成時の操作性の面で格段に優れたものである。

また、本発明の被記録材はそのインク輸送層および/またはインク保持層に紫外線吸収剤（および防カビ剤）が含まれているために、記録画像の保存性が優れ、長期間保存しても画像の鮮明性が低下したり、画像が汚染することがない。

(以下 余 白)

第 1 表

実 施 例						
(被記録材)	1	2	3	4	5	6
インク吸収性	1秒	同左	同左	同左	同左	同左
画像光学濃度						
(A)	1.35	1.37	1.40	1.38	1.41	1.35
(B)	0.85	0.63	0.67	0.62	0.64	0.65
色彩鮮明性	◎	◎	○	○	◎	○
耐光性(%)	85	98	87	90	89	92
耐汚染性	○	○	○	○	○	○
総合評価	○	○	○	○	○	○

比 較 例

(被記録材)	1	2	3
インク吸収性	1秒	同左	同左
画像光学濃度			
(A)	1.35	1.34	1.38
(B)	0.85	0.63	0.63
色彩鮮明性	◎	◎	○
耐光性(%)	45	80	40
耐汚染性	×	×	×
総合評価	×	×	×

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉 田 勝 広

手続補正書 (自発)

昭和61年10月7日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭61-103902号

2. 発明の名称

被記録材およびそれを用いた記録方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒 146

住 所 東京都大田区下丸子三丁目30番2号

名 称 (100) キヤノン株式会社

代表者 賀 来 龍 三 郎

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区神田佐久間町三丁目27番

大洋ビル4階401号 (〒 101)

電 03(863)2071

氏 名 (7769) 弁理士 吉 田 勝 広

5. 補正の対象 明 細 書

特開昭62-261476 (12)

6. 補正の内容

【1】発明の詳細な説明の項を、以下の通りに訂正する。

(1) 5頁下から7⁴目に「白色度の高い」とあるのを削除する。

(2) 5頁下から3、2行目に「白度」とあるのを夫々「白色度」と訂正する。

(3) 8頁9行目に「(耐光性)」とあるのを削除する。

(4) 8頁12~13行目に「耐候性」とあるのを「耐光性」と訂正する。

(5) 15頁7行目に「ポリエチレン。」とあるのを「ポリエチレン、」と訂正する。

(6⁴) 35頁2行目と3行目の間に次の1行を挿入する。

「水

50部」

以上

